

Spectrochemical studies on stereoselectivity of metal complexes in solution

著者	Bai Zhi-Ping, Hai Zurapin, Haku Shihei
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 872, 1991. 3. 25
発行年	1991
URL	http://hdl.handle.net/2241/5002

氏 名(本 籍)	はい 白	つら 志	びん 平	(中 国)
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	博	甲	第 872 号	
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
審 査 研 究 科	化	学	研	究 科
学位論文題目	Spectrochemical Studies on Stereoselectivity of Metal Complexes in Solution (溶液中における金属錯体の立体選択性に関する分光化学的研究)			
主 査	筑波大学教授	理学博士	日 高 人 戈	
副 査	筑波大学教授	理学博士	河 鳶 拓 治	
副 査	筑波大学教授	理学博士	菊 池 修	
副 査	筑波大学教授	工学博士	池 田 龍 一	

論 文 の 要 旨

本論文は、有機多座配位子をもつ置換活性及び置換不活性金属錯体の水溶液中における錯生成反応，機構，構造化学的挙動を分光化学的，平衡論的，速度論的に検討，両者の関連性を明らかにすると共に，それらの成果を cis（又は fac）配位指向性，金属間架橋性など特異な化学的性質を示す thiolate 型 S 原子を配位し，局部的活性要素をもつ置換不活性錯体の溶液中における単核，多核錯生成反応，連続的構造変化及び配位子に起因する立体選択性の解明に適用，その成果をまとめたものである。

本論文は 6 章より成る。第 1 章ではこの分野の研究状況と問題点を総論的にまとめ，本研究の目的とするところを述べている。第 2 章の幾何，光学異性現象，S 架橋多核錯体の生成と構造，立体選択性に関する諸条件の検討に続き，第 3 章では単核，二核，三核金属錯体の合成，光学分割の記述及び溶存状態における生成錯体の幾何，光学異性化の分光化学的検討ならびに平衡論的，速度論的取扱の妥当性について論じている。

第 4 章では，A ℓ (III) と特徴的な吸収帯 ($\pi^* \leftarrow \pi$) を示す有機多座配位子，8-ヒドロキソ-5-キノリンスルホン酸 (HQS) の誘導体，HCQS，CQS，HCNS とによって生成する置換活性錯体について，錯形成反応を分光化学的に詳細に検討，速度論的，平衡論的研究の基礎を確立すると共に，多座配位子の配位選択性を明らかにした。CQS，HCNS が A ℓ (III) と一段階反応を示すのに対し，HCQS との錯体形成が二段階反応であり，これが HCQS の配位様式の変化に基づく結合異性化 (O-N 型 \rightarrow O-N-O 型) であることを発見，置換活性錯体における立体選択性を実証した。第 5 章では

A ℓ (III) 錯体と置換不活性錯体との接点としてFe (III), Fe (II) 錯体の錯形成を検討しその関連性について述べている。配位子のアゾ基に基づく ($\pi^* \leftarrow \pi$) 吸収帯 ($20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) の経時変化より, Fe (III) がA ℓ (III) と同様にHCQS と結合異性化現象を示すのに対し, Fe (II) がO-N-O型への一段階反応であること, および反応速度定数等の解析から転移反応機構を論じている。このことは置換活性から不活性への過渡的現象を分光化学的に解明したもので注目に価する。第6章では, 第4章, 第5章で述べた成果を, 置換不活性錯体ではあるが thiolate 型配位S原子をもつ L-cysteinate-N,S及び類似骨格のD-penicillamine-N,Sを配位し, 局部的に活性化されたCo (III) 錯体に適用, 溶液中における錯形成の最適条件の決定, 異性化, 構造変化について述べている。単核錯体の立体配置については, 配位S原子の trans 効果, cis 配位指向性などの制約によって, 配位子に何らかの立体規制が存在しない限り, その生成が疑問視されていた trans (S) 配置の溶存を明らかにし, 構造決定すると共に, 従来の見解が, cis (S) 配置に偏在した trans (S) \rightleftharpoons cis (S) 平衡とそれに従う速い cis (S) 異性化によるものであることを指摘した。さらに, 反応初期段階においても, 配位S原子の架橋化による溶存錯体の高次構造化, 二核, 三核錯体の生成を吸収, CD スペクトルの解析によって確認, 時間経過に伴う溶存錯体種の生成比を明らかにし, 溶液中の置換活性, 不活性錯体に関する生成, 転移反応, 立体選択性について統一の見解を示した。

審 査 の 要 旨

溶存状態にある置換不活性錯体の thiolate 型S原子配位による局部的活性化は立体化学的特異な性質の発現によって注目されている。本論文の著者はそのアプローチとして, 先ず置換活性錯体の溶存状態について分光化学的検討を加え, 溶存種の生成機構, 異性化, 立体選択性を明らかにした。特に置換活性錯体における結合異性化現象の発見は注目に価する。この成果を, 局部的活性要素をもつ置換不活性錯体の錯形成反応に拡張し, 溶存種の構造, 異性化反応速度の決定のほか, 溶存種の存在比の決定に新しい手法を提案すると共に, 溶液中における単核の高次構造化の反応過程を解明したことは高く評価される。これらの成果は著者の高度な実験計画と解析能力を示すものであり, 溶存錯体種の構造化学の開拓に大きく寄与するものである。

よって, 著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。